

PAT-NO: JP02000251890A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000251890 A

TITLE: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY  
BATTERY, AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

PUBN-DATE: September 14, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME             | COUNTRY |
|------------------|---------|
| TAJIRI, HIROYUKI | N/A     |
| YADA, SHIZUKUNI  | N/A     |
| KIKUTA, HARUO    | N/A     |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME             | COUNTRY |
|------------------|---------|
| OSAKA GAS CO LTD | N/A     |

APPL-NO: JP11050122

APPL-DATE: February 26, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/58, H01M004/02 , H01M010/40 , H01M004/62

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode of high capacity, capable of easily enhancing a density without crashing an active material particle, prevented from decomposition of an electrolyte to exhibit superior potential smoothness, and provide a secondary battery using the electrode.

SOLUTION: In this negative electrode, a carbon material prepared by mixing at least one kind selected from among a group of artificial graphite and natural graphite, and a carbon material having a volatile component in its surface or its inside, and by firing a mixture provided therein is used as an active material particle, resin is used as a binder, metal is used as a current collecting material, and the electrode has 20-35% of porosity, 1.20-1.60 g/cm<sup>3</sup> of electrode density and 400 mAh/cm<sup>3</sup> or more of electrode capacity.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-251890

(P2000-251890A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テームコード(参考)  |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58             |      | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 0 3   |
| 4/02                     |      | 4/02         | D 5 H 0 1 4 |
| 10/40                    |      | 10/40        | Z 5 H 0 2 9 |
| // H 0 1 M 4/62          |      | 4/62         | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

|          |                       |         |   |
|----------|-----------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平11-50122           | (71)出願人 | 000000284<br>大阪瓦斯株式会社<br>大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  |
| (22)出願日  | 平成11年2月26日(1999.2.26) | (72)発明者 | 田尻 博幸<br>大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号<br>大阪瓦斯株式会社内     |
|          |                       | (72)発明者 | 矢田 静邦<br>大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号<br>株式会社関西新技術研究所内 |
|          |                       | (74)代理人 | 100065215<br>弁理士 三枝 英二 (外9名)                  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極およびこれを用いる二次電池

(57)【要約】

【課題】活物質粒子を破壊することなく、容易に密度向上が可能であり、かつ、電解液の分解を防止して、優れた電位の平滑性を発揮する高容量の電極およびこれを用いる二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】1. 人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20~35%、電極密度1.20~1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極、および上記の非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項2】電極密度が1.35～1.60g/cm<sup>3</sup>である請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項3】請求項1または2に記載された非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液を用いる二次電池に関し、特にリチウム二次電池の性能を著しく向上させる新規な負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器類のポータブル化乃至コードレス化が急速に進んでいる。これとともに、電子機器類の駆動用電源としての二次電池に対する小形化、軽量化、高エネルギー密度化などの機能／性能改善要求も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特に基本的に高電圧／高エネルギー密度を有するリチウム二次電池に対する期待は大きく、その実用化が急がれている。

【0003】すなわち、リチウムイオン含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池では、負極において、リチウムイオンが、充電時には炭素層間へドープされ、放電時には炭素層間から脱ドープされる。このため、充放電サイクルが進行しても、負極において充電時にデンドライト状の結晶の析出は生じないので、内部短絡を起こしにくく、良好な充放電サイクル特性を示す。また、エネルギー密度も高くかつ軽量であることから、実用化へ向けて開発が進んでいる。

【0004】特開昭57-208079号公報および特開昭63-24555号公報は、可とう性に優れ、充放電サイクルの繰返しに伴う苔状のリチウムが析出する恐れのない負極材料として、黒鉛の使用を提案している。黒鉛は、独特の層構造を有しており、層間化合物を形成するという性質を有するので、この性質を利用した二次電池用電極材料として、実用化されている。そして、電解液中で用いる場合には、結晶性の低い炭素材料、例えば、炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択的配向性とを有する炭素材料が好ましいことが知られている（特開昭63-24555号公報参照）。しかしながら、結晶性の低い炭素材料を負極材料として使用する場合には、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなるので、電池と

して利用出来る容量が小さくなり、高容量の電池の作製が困難である。

【0005】これに対し、黒鉛を頂点とする結晶性の高い炭素材料を負極材料として使用する場合には、理論的にはリチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さくなり、電池として利用できる容量が大きくなることがわかってい。しかしながら、炭素材料の結晶性が高くなるとともに、電解液の分解によると思われる充電効率の低下が生じ、さらに充放電の繰返しに伴う結晶の面間隔の膨張／収縮により、炭素材料が破壊されるに至る。

【0006】特開平4-368778号公報は、結晶性の高い炭素粒子に結晶性の低い炭素を被覆した二重構造を形成させることにより、充放電の繰返しによる炭素材料の破壊を防止できることを示している。この方法で調製した炭素材料を活物質として用いる場合には、理論的には、電解液の分解を防止して、電位の平滑性に優れた高容量の電極を得ることができる。しかしながら、この二重構造活物質粒子を用いて実用電極の作成を試みたところ、例えば円筒型電池用として、銅箔上に活物質を塗布して厚み50～500μmの電極を作製しようとしたところ、電極密度が上がりにくい、電極体積当たりの容量は、増加しなかった。より具体的には、電極密度を高くすることが困難であり、仮に、加圧圧縮により電極密度を1.20g/cm<sup>3</sup>以上としようとする、二重構造活物質粒子が破壊されるため、結局400mAh/cm<sup>3</sup>以上の高容量は、得られなくなる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、活物質粒子を破壊することなく、容易に密度向上が可能であり、かつ、電解液の分解を防止して、優れた電位の平滑性を発揮する高容量の電極およびこれを用いる二次電池を提供することを主な目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に留意しつつ、研究を重ねた結果、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合した後、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用する場合には、高容量かつ高密度の非水系電解液二次電池用の負極が得られることを見出した。

【0009】すなわち、本発明は、下記の非水系電解液二次電池用負極およびこれを使用する非水系電解液二次電池を提供する。

1. 人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電材として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>、電極容量400mAh/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

2. 電極密度が $1.35\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^2$ である上記項1に記載の非水電解液二次電池用負極。

3. 上記項1または2に記載された非水電解液二次電池用負極を用いる非水電解液二次電池。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明において使用する活物質は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および/または内部に揮発成分を有する炭素材料(以下「揮発成分含有炭素材料」という)とを混合した後、焼成することにより製造される炭素材料(以下「被覆黒鉛材料」という)である。この様にして得られる被覆黒鉛材料は、混合原料の焼成により、揮発成分含有炭素材料に由来する揮発成分が、人造黒鉛および/または天然黒鉛の少なくとも一部に付着するか、あるいは人造黒鉛および/または天然黒鉛の少なくとも一部を被覆した構造を有している。この様な付着構造あるいは被覆構造は、揮発成分含有炭素材料の揮発成分が一旦気化した後、人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部に付着するか、あるいは人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部を被覆することにより、形成されたものと考えられる。換言すれば、気相中で人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部が被覆されるに至ったものと考えられる。

【0011】一般に、負極材料としての人造黒鉛および天然黒鉛は、他の黒鉛系炭素材料に比して、電池として利用できる容量は大きいものの、比表面積が大きいいため、電解液の安定性を阻害するという問題を生じる。しかるに、気相中で人造黒鉛あるいは天然黒鉛を被覆する場合には、その被覆厚さは非常に薄く、均一であると推測される。その結果、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の持つ高い容量を実質的に低下させることなく、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の比表面積を低減させることが可能となるので、高容量の被覆黒鉛材料が得られるものと考えられる。

【0012】ところで、被覆黒鉛材料の形成は、液相中でも一応可能である。すなわち、芯材となる黒鉛材料を、液相状態とした「被覆を形成するための炭素材料」に浸漬することにより、被覆黒鉛材料を得ることは、可能である。この場合にも、被覆形成用揮発成分/(芯材+被覆形成用揮発成分)(以下、この割合を「被覆比」という)を小さくすることによって、気相法による場合と同様に、より高容量の炭素材料が得られるのではないかと期待される。しかしながら、実際には、液相中で薄い被覆層を形成させる場合には、被覆層が芯材から剥がれたり、あるいは被覆層が均一性に欠けるという問題が生じて、被覆黒鉛材料の比表面積は、大きくなってしまいうので、不適である。

【0013】本発明において使用する揮発成分含有炭素材料としては、芯材である炭素材料の一部または全部が被覆形成用揮発成分(コールタールピッチなど)により被

覆された炭素材料(揮発成分含有炭素材料)、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンファイバー、メソフェーズピッチ、等方性ピッチ、樹脂およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの中でも、揮発成分含有炭素材料が、コスト面から好ましい。揮発成分含有炭素材料の被覆比は、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、さらには0.05以上0.3以下であることが好ましい。

【0014】揮発成分含有炭素材料の被覆比が低過ぎる場合には、人造黒鉛および/または天然黒鉛との混合状態での焼成時に、気化する揮発分の量が少ないため、人造黒鉛および/または天然黒鉛の一部または全部への付着もしくは被覆が、充分に行われなくなる。これに対し、被覆比が大き過ぎる場合には、芯材に依存する低電位部分での容量が減少するので、電池を作製した場合に、十分な容量を得ることが困難となる。なお、本明細書にいう「揮発成分」の量は、焼成前に、芯材である炭素材料の周囲を覆っている重質油由来の炭素成分について、JIS K2423に規定されている方法に準じて溶剤分析を行って、まずキノリン不溶分(%)を測定した後、 $[100 - (\text{キノリン不溶分})]$ をキノリン可溶分(%)とした。このキノリン可溶分量が前記の「被覆形成用揮発分量」であり、この量と芯材となる炭素材料とを用いて、前述の「被覆比」が算出できる。

【0015】芯材である炭素材料の一部または全部が揮発成分により被覆された揮発成分含有炭素材料は、以下の様にして製造される。すなわち、芯材となる炭素材料粒子をタール、ピッチなどの石炭系あるいは石油系の重質油に好ましくは $10\sim 300^\circ\text{C}$ 程度で浸漬し、次いで炭素材料を重質油から分離した後、分離した炭素材料に有機溶媒を加え、好ましくは $10\sim 300^\circ\text{C}$ で洗浄する。炭素材料粒子と重質油の混合比を適切に調整することにより、上記の洗浄工程を省略することも可能であるが、洗浄工程を実施することが好ましい。洗浄工程を省略する場合には、特に、焼成時に揮発成分含有炭素材料の粒子同士が癒着したり、凝集したり、あるいは芯材に揮発成分が均一に付着或いは被覆されないという問題が生じることがある。また、炭素材料を重質油に $300^\circ\text{C}$ を上回る高温で浸漬し、重質油の重縮合反応を促進しつつ、揮発成分含有炭素材料を製造する場合にも、同様の問題が生ずることがある。或いは、上記の洗浄工程に代えて $300\sim 600^\circ\text{C}$ 程度で焼成工程を実施することも可能であるが、この場合には粒子同士が癒着あるいは凝集することはあまりないものの、芯材に対し揮発成分含有炭素材料が均一に付着あるいは被覆され難くなる。

【0016】揮発成分含有炭素材料を製造するに際し、芯材となる炭素材料粒子と重質油との混合方法としては、ナウタミキサー、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法が挙げられる。

【0017】人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合割合は、主に後者の揮発成分に依存するが、揮発成分含有炭素材料100重量部に対して、通常人造黒鉛および／または天然黒鉛10～1000重量部程度であり、より好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛10～300重量部程度であり、さらに好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛30～100重量部程度である。人造黒鉛および／または天然黒鉛が少なすぎる場合には、電池用炭素材料中でより高容量部分となるべき被覆黒鉛成分の割合が低くなるので、高容量化が十分でな

10 くなる。これに対し、人造黒鉛および／または天然黒鉛が多すぎる場合には、混合物の焼成時に気化する揮発分量が相対的に少なくなるので、人造黒鉛および／または天然黒鉛の被覆が十分に行われなくなり、所望の炭素材料の比表面積が大きくなる。

【0018】人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合物の焼成は、還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガス存在下の密閉状態、真空状態などの非酸化性雰囲気で行う。この混合物の焼成は、気相中で複層型炭素材料中の揮発成分を気化させて、人

20 造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆するために行うので、揮発成分含有炭素材料の揮発分が滞留しやすい雰囲気、すなわち、還元雰囲気中あるいは不活性ガスの密閉状態で実施することが、より好ましい。真空状態で炭化は、炭素材料の表面官能基を除去する効果があり、リテンションを低減することができるという利点があるが、揮発成分含有炭素材料からの揮発分が失われやすいという難点がある。

【0019】上記の混合物を炭化する際には、通常600

30 ～2000℃程度の温度で、より好ましくは900℃～1300℃程度の温度で焼成する。また、同様の混合物を黒鉛化する場合には、通常2000～3000℃程度の温度で、より好ましくは2500℃～3000℃程度の温度で焼成する。なお、混合物の焼成条件によっては、焼成生成物中に未黒鉛化部分が残存する場合もあり、負極材料としての特性に若干の影響を及ぼすことがあるが、実質的に問題とはならない。しかしながら、負極特性のより一層の向上のためには、揮発成分含有炭素材料の芯材として黒鉛材料を使用するか、あるいは焼成温度を高めることにより、焼成生成物の黒鉛化度をできるだけ高めることがより好ま

40 い。

【0020】混合物焼成時の昇温速度は、いずれの焼成温度においても、1～300℃/hr程度の範囲から適宜選択することができる。焼成時間は、6時間～1ヶ月程度である。

【0021】上記の様にして得られ、本発明において活物質として使用する被覆黒鉛材料の粒径は、通常1～50

れに対し、大きすぎる場合には、厚さ100μm程度の薄い電極を製造するに際し、電極密度を上げようとしてプレス加工を行うと、被覆黒鉛材料粒子が破壊されて、高容量化が達成されない。

【0022】本発明において使用する結着剤としての樹脂は、被覆黒鉛材料粒子同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる機能を有する。結着剤としての樹脂の種類は、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂などが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤(N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど)に可溶であり、かつ耐電解液性および耐電圧に優れたポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0023】本発明による負極中の結着剤の配合量は、被覆黒鉛材料粒子の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度、結着剤の種類などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活物質粒子重量の1～30%程度(より好ましくは5～25%程度)とする。

【0024】本発明による負極において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、鋼材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れていることなどの理由により、厚さ1～50μm程

30 度の銅箔が、より好ましい。

【0025】本発明による非水系二次電池用負極の具体的製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリフッ化ビニリデンを使用し、集電体として銅箔を使用する方法を以下に示す。本発明による負極の製造は、この手法により限定されるものではない。

【0026】まず、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、被覆黒鉛材料粒子を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加しても良い。次いで、得られたスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ50μm～500μm程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成される。

【0027】かくして得られる本発明による非水電解液二次電池用負極は、密度1.20～1.60g/cm<sup>3</sup>程度、より好ましくは密度1.35～1.60g/cm<sup>3</sup>程度、気孔率20～35%であり、電極容量は400mAh/cm<sup>2</sup>以上である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体につい

ての値であり、気孔率は、電極層中の被覆黒鉛材料粒径、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

【0028】非水電解液二次電池用負極の密度が低すぎる場合には、十分な電極容量は得られないのに対し、高すぎる場合には、被覆黒鉛材料の破壊による容量低下が生じるので、好ましくない。また、気孔率が低すぎる場合には、十分なレート特性が得られないのに対し、高すぎる場合には、十分な電極容量が得られない。

【0029】本発明による非水電解液二次電池用負極は、その電極容量が400mAh/cm<sup>2</sup>以上にも達し、かつ容量低下のない高密度電極である。

【0030】なお、本発明における電極容量とは、リチウムを十分にドーブした後、脱ドーブした時の電極容量である。例えば、対極と参照極としてリチウム金属を用いた電気化学セルを組み立て、後述の非水系電解液中において、リチウム金属電位に対し1mVの電位で定電圧を印加し、電流値が十分に小さく(例えば0.01mA/cm<sup>2</sup>)なるまでリチウムをドーブした後、十分に遅い速度(例えば0.25mA/cm<sup>2</sup>)でリチウム金属電位に対し、2Vまで脱ドーブすることにより、脱ドーブ容量が測定される。この脱ドーブ容量を電極体積で割れば、本発明にいう電極容量を求めることができる。

【0031】本発明の非水電解液二次電池用負極に関しては、その使用対象としての電池は、限定されるものではなく、例えば、公知の正極および非水系電解液と適切に組み合わせ、リチウム二次電池を製造することができる。この場合、高電圧および高容量を得るために、正極としてはLiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>などのリチウム複合酸化物を用いることが好ましい。また、非水系電解液としては、リチウム塩を含む非水系電解液が用いられる。電解液の種類は、正極材料の種類、二重構造活物質粒子の性状、充電電圧などの使用条件などにより、適宜決定される。

【0032】電解液としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>などのリチウム塩をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチルなどの1種または2種以上からなる有機溶媒に溶解したものが、好ましい。

【0033】

【実施例】以下に、実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にする。

実施例1~3

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、中心粒径D50=20.1μm、粒度分布0.1~150μm、d002=0.336nm、Lc=110nm、La=105nm、比表面積=8.2m<sup>2</sup>/g、R値=0.23、真比重2.25g/cm<sup>3</sup>)

50gと予め一次QIを除去した軟化点80℃のコールター

ルピッチ(キノリン不溶分=トレース、トルエン不溶分=30%)5g、タール中油50gとを500mlのセバレルフラスコに入れ、200℃、10torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

【0034】得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.8%であることから、被覆形成用炭素材料(揮発成分含有炭素材料)の被覆比は、0.068である。このピッチコーティング黒鉛100重量部にに対し、人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は上記と同じ)100重量部を混合し、窒素雰囲気中、1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は2.5m<sup>2</sup>/gであり、平均粒径は20.3μmであった。この被覆黒鉛粒子を負極活物質として用い、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製:「デンカブラック」)を用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製:「KF#1100」)をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、電極を作製した。

【0035】このときの配合割合は、被覆黒鉛粒子:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデン=87:3:10(重量比)とした。

【0036】上記の混合液を厚さ14μmの銅箔に厚みを変えて塗布した後、80℃で15分間乾燥し、曲率半径30cmのロールプレスで連続プレスし、電極厚さ100μmの3種の負極を作製した。

【0037】これらの負極を用いて、上述の方法で容量テストを行った。電解液としては、エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート:メチルエチルカーボネート=7:6:6(重量比)からなる混合溶媒に1mol/kgの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。

【0038】得られた電極密度、初期容量および初期効率を下記比較例1~3の結果とともに表1に示す。

比較例1

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は実施例1と同じ)50g、予め一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分=トレース、トルエン不溶分=30%)5gおよびタール中油50gを500mlのセバレルフラスコに入れ、200℃、10torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

【0039】得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.8%であることから、被覆形成用炭素材料(複層型炭素材料)の被覆比は0.068である。このピッチコーティング黒鉛を窒素雰囲気中、1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は2.1m<sup>2</sup>/gであり、粒径は20.5μmであった。

【0040】以下実施例1と同様にして、電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量およ

び初期効率を表1に示す。

#### 比較例2～4

黒鉛化MCMB(大阪ガス株式会社製、品番6-28、粒径 $6.3\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、それぞれ実施例1～3と同様にして、3種の電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。電極密度の相違は、銅箔上への塗布厚(塗工量)の相違によるものである。

#### 比較例5

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は実施例1と同じ)を用い、以下実施例1と同様にして、電極を作成し、容量を評価した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。

【0041】

【表1】

|      | 電極密度<br>(g/cc) | 電極容量<br>(mAh/cc) | 初期効率<br>(%) |
|------|----------------|------------------|-------------|
| 実施例1 | 1.35           | 411              | 91          |
| 実施例2 | 1.46           | 441              | 91          |
| 実施例3 | 1.54           | 471              | 90          |
| 比較例1 | 1.42           | 365              | 87          |
| 比較例2 | 1.34           | 340              | 89          |
| 比較例3 | 1.44           | 365              | 89          |
| 比較例4 | 1.56           | 387              | 88          |
| 比較例5 | 1.43           | 462              | 83          |

【0042】表1に示す結果から明らかな様に、本発明による負極を使用する場合には、高密度で、高効率、かつ高い放電容量が得られている。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、人造黒鉛および/または天然黒鉛と表面もしくは内部に揮発成分を有する炭素材料を混合し、焼成することにより、製造される安価な被覆黒鉛材料を活物質として使用するの、負極およびこれを使用する非水系電解液二次電池の低コスト化に貢献できる。

【0044】さらに、活物質の粒子径、電極の気孔率、電極の密度などを最適化することにより、従来の負極材料よりも、高密度かつ高容量の負極を得ることが出来る。その結果、高性能の非水系電解液二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 菊田 治夫  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 BA01 BA03 BB01  
BC01 BD00 BD03 BD05  
5H014 AA01 BB01 BB06 EE08 HH00  
HH01 HH02 HH04 HH08  
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ08  
DJ16 HJ01 HJ08 HJ09 HJ19